

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2001年 3月 1日

出願番号
Application Number: 特願2001-057064

[ST.10/C]: [JP2001-057064]

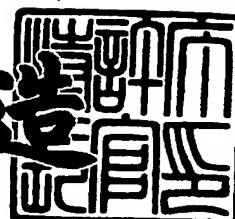
出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

RECEIVED
JUN 24 2002
TC 1700

2002年 5月 10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕



出証番号 出証特2002-300

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-36428
【提出日】 平成13年 3月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B41C 1/00
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 大石 尚生
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷方法および平版印刷装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板に疎水性物質の層を一様に設けたのち、活性光の照射により像様親水性領域を形成させて印刷版とする平版印刷方法において、該活性光が波長250～320nmの遠紫外光であることを特徴とする平版印刷方法。

【請求項2】 該活性光が、発振波長が256nmの固体レーザー又は蒸気圧が0.1kPa以下の低圧水銀灯によって発生させた遠紫外光であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷方法。

【請求項3】 該疎水性物質の層の厚みが、水滴に対する該層表面の接触角が70～120度となる厚みに設けられた層であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の平版印刷方法。

【請求項4】 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板が、粗面化したアルミニウム基板を支持体とする印刷用原板であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【請求項5】 疎水性物質が昇華性固体又は揮発性液体であって、該疎水性物質の気体を印刷用原板表面の酸化チタンを含有する層に凝結させて疎水性物質の層を設けることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【請求項6】 疎水性物質が高分子有機化合物であって、該高分子有機化合物の溶液又は粒子分散物を印刷用原板表面の酸化チタンを含有する層に噴霧して疎水性物質の層を設けることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【請求項7】 酸化チタンを含有する層の表面に疎水性物質の層を設ける方法が、塗り付け塗布、噴霧塗布、気化凝縮法、気体接触法及び浸漬塗布、から選ばれる方法であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項8】 印刷に使用した印刷版からインキを除去したのち、該印刷版を印刷用原板として再使用することを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記

載の平版印刷方法。

【請求項9】 (1) 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板を印刷装置に固定する印刷用原板装着部と (2) 該原板に疎水性物質の層を設ける全面疎水化処理部と、(3) 該疎水層を担持した印刷用原板に波長250~320nmの遠紫外光を活性光として像様に照射して親水性領域を形成させる活性光照射部と、(4) 疎水性領域にインキを供給し、親水性領域に湿し水を供給するインキ及び湿し水供給部と、(5) 疎水性領域がインキを受容し、親水性領域が湿し水を受容してなる印刷面を被印刷面と接触させて印刷を行う印刷部と、を有することを特徴とする平版印刷装置。

【請求項10】 上記の(1)印刷用原板装着部と(2)全面疎水化処理部と、(3)活性光照射部と、(4)湿し水を供給するインキ及び湿し水供給部と、(5)印刷部と、が版胴の周囲に配設されていることを特徴とする請求項9に記載の平版印刷装置。

【請求項11】 さらに印刷済みの版をインキ溶剤で洗浄して印刷版を再使用可能な原板とするインキ除去部を有することを特徴とする請求項9又は10に記載の平版印刷装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷に関する。具体的には、現像することなく製版するが可能な簡易な平版印刷版とその作製方法とに関する。さらに印刷機上で直接製版も可能な平版印刷方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

印刷分野においては、製版工程が簡易で、迅速なPS板の出現によって、平版印刷が凹版や凸版を凌駕して主要な印刷手段の地位を占めるに至っている。しかしながら、近年には、印刷市場の拡大と低価格化に伴なって、PS板をしのぐ更なる製版作業の簡易化、迅速化及び現像廃液などの廃棄物の低排出化などを求める印刷市場分野も形成されてきている。

この市場要請に応える手段として、活性光の照射によって表面の親水性／疎水性の極性が変化する光触媒性の化合物を印刷用原板に用いて、原板表面に親水性と疎水性の像様分布を形成させて印刷版を製作する製版方法が数多く提案されている。この製版方法では、原板上に像様露光を行うだけで照射領域と非照射領域にインキ受容性とインキ反発性に別れるに足る極性変化が生じるので現像を行うことなくそのまま印刷機にかけることができて、極めて簡易な製版・印刷方法といえる。したがって、この方法に基づいて高品質あるいは高耐刷性の印刷を行えるように改良の試みがなされてきている。

【0003】

例えば、特開平11-105234号、同11-138970号、同11-138971号、同11-143055号、同11-174664号公報では、光触媒性の金属化合物薄層を表面に有する印刷用原板に活性光を像様に照射して極性を変化させて親水性と疎水性の像様分布を形成させ、さらに使用済みの印刷版のインキを除去して原板を再使用する製版・印刷方法が開示されている。

【0004】

これらの光触媒性化合物が活性光により極性を変換する性質をインキ受容能の像様変化に利用した印刷方法は、簡易性の点で大きな利点を有するが、その利点に加えてさらに印刷品質や耐刷性を向上させることも求められており、その要請を満たすためには照射領域と非照射領域の識別性の向上が望まれている。とくに、光触媒性化合物として酸化チタンを用いると親水性と疎水性の間の極性の変化が大きいので、識別効果が高い点で好ましいことが、上記の各公報に記載されている。

【0005】

一方、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきたのに伴い、このようなデジタル化した画像出力を製版工程に結合して製版・印刷工程を合理化する印刷方式の実用化が種々検討され、提案されるようになってきている。その一つに、コンピュータで処理された画像情報を担持させた光で原板を走査露光し、リスフィルムを介すことなく、直接印刷版を製造するコンピュータ・トウ・プレート技術が注目されている

したがって、この目的に適応した印刷版用原板、印刷方法及びそのための印刷装置を得ることが重要な技術課題となっている。

【0006】

光触媒性化合物として酸化チタンを用いると、リライタブルなダイレクト印刷用原板によるコンピュータ・トゥ・プレート方式の印刷システムが可能となるので、上記した市場の要請に応えることのできる好適な手段となる。しかしながら、実用的には酸化チタンの光触媒膜は、低感度であって、極性変換を引き起こすには、数百mJ/cm²～数J/cm²の照射エネルギーが必要であって、画像露光に時間がかかり、作業性を阻害するという欠点を有している。出力が10W以上の強力な紫外レーザーであれば短時間露光が可能となるが、高価格であってダイレクト印刷機に組み込むことは現実的ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記の背景にもとづくものであって、実用的な感度を有し、製版工程の簡易性と優れた印刷品質及び耐刷性とを併せ備えた印刷方法及びその方法を用いる印刷装置を提示することである。具体的には、現像を必要とせず、像様露光を原板に加えるとによって印刷版面が形成され、しかも印刷時の印刷汚れが少なく、かつ耐刷性に優れた印刷版の作製して印刷を行う印刷方法を提示することである。

本発明のさらなる課題は、上記の印刷版の作製を印刷機上で行うことができる印刷装置を提示することである。

また、別のさらなる課題は、印刷原板を反復再使用することが可能な印刷方法及び印刷装置を提示することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するには、酸化チタンの光触媒膜が実用的な露光時間で画像形成しうる事が必要であるので、本発明者は酸化チタンの極性変換効率を高める手段を鋭意探索し、とりわけ酸化チタンの分光感度特性に着目した検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は下記の通りである。

【0009】

1. 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板に疎水性物質の層を一様に設けたのち、活性光の照射により像様親水性領域を形成させて印刷版とする平版印刷方法において、該活性光が波長250～320nmの遠紫外光であることを特徴とする平版印刷方法。

【0010】

2. 該活性光が、発振波長が256nmの固体レーザー又は蒸気圧が0.1kPa以下の低圧水銀灯によって発生させた遠紫外光であることを特徴とする上記1に記載の平版印刷方法。

【0011】

3. 該疎水性物質の層の厚みが、水滴に対する該層表面の接触角が70～120度となる厚みに設けられた層であることを特徴とする上記1又は2に記載の平版印刷方法。

【0012】

4. 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板が、粗面化したアルミニウム基板を支持体とする印刷用原板であることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【0013】

5. 疎水性物質が昇華性固体又は揮発性液体であって、該疎水性物質の気体を印刷用原板表面の酸化チタンを含有する層に凝結させて疎水性物質の層を設けることを特徴とする上記1～4のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【0014】

6. 疎水性物質が高分子有機化合物であって、該高分子有機化合物の溶液又は粒子分散物を印刷用原板表面の酸化チタンを含有する層に噴霧して疎水性物質の層を設けることを特徴とする上記1～4のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【0015】

7. 酸化チタンを含有する層の表面に疎水性物質の層を設ける方法が、塗り付け塗布、噴霧塗布、気化凝縮法、気体接触法及び浸漬塗布、から選ばれる方法であることを特徴とする上記1～6のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法。

【0016】

8. 印刷に使用した印刷版からインキを除去したのち、該印刷版を印刷用原板として再使用することを特徴とする上記1から7のいずれか1項に記載の平版印刷方法。

【0017】

9. (1) 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板を印刷装置に固定する印刷用原板装着部と(2)該原板に疎水性物質の層を設ける全面疎水化処理部と、(3)該疎水層を担持した印刷用原板に波長250～320nmの遠紫外光を活性光として像様に照射して親水性領域を形成させる活性光照射部と(4)疎水性領域にインキを供給し、親水性領域に湿し水を供給するインキ及び湿し水供給部と、(5)疎水性領域がインキを受容し、親水性領域が湿し水を受容してなる印刷面を被印刷面と接触させて印刷を行う印刷部と、を有することを特徴とする平版印刷装置。

【0018】

10. 上記の(1)印刷用原板装着部と(2)全面疎水化処理部と、(3)活性光照射部と、(4)湿し水を供給するインキ及び湿し水供給部と、(5)印刷部と、が版胴の周囲に配設されていることを特徴とする上記9に記載の平版印刷装置。

【0019】

11. さらに印刷済みの版をインキ溶剤で洗浄して印刷版を再使用可能の原板とするインキ除去部を有することを特徴とする上記9又は10に記載の平版印刷装置。

【0020】

本発明は、基本的には、酸化チタンの極性変換に対する光感度(以後単に光感度又は感度と呼ぶ)が高い遠紫外領域の光を利用可能にしたことに基づいている。この基本的特長を図によって説明する。図1は、酸化チタンの極性変化に対する分光感度特性を示す図である。この図が示すように、350nm以下の短波長領域の感度は、近紫外領域の数倍の感度を有しているので、この波長領域の光を画像形成露光に利用することによって感度を100mJ/cm²以上にも上げる

ことができる。したがって露光時間が顕著に短縮できて発明の課題の解決につなげられる。本発明者は、そのための光源として低圧水銀灯又は固体レーザーを利用できることを見出した。

【0021】

一方、光触媒膜を用いた印刷用原板は、光触媒膜上に設けた疎水性物質の層（以後、疎水化膜とも呼ぶ）の材質や厚みによって感度が変化するので、照射波長を上記のように特定するだけでは、必ずしも発明目的は達せられない。一般的に疎水化膜は厚みが薄いほど感度は高くなる。しかしながら、厚みを薄くするほど、疎水化作用が減退し、かつ耐刷性も低下する。識別性を発揮できるに足りる着肉性の確保からは水滴接触角は60度以上とすることが必要であって、実用的には接触角が70～120度であることが必要となるので、疎水化膜の実用的な厚みとしては、上記の遠紫外光で、この接触角を実現できる厚みが要求される。この要件を満たす疎水化膜の材料と厚みを選択することによって、上記した遠紫外波長域の光照射のもとで、光感度と非照射領域の疎水性との両立が可能となる。すなわち、このような300nm以下の短波長の照射波長領域と適切な疎水化膜の厚みとを選択することによって疎水化膜を通しての感度を 100mJ/cm^2 以上とすることが可能となり、しかも非照射領域の疎水性と疎水性を失った照射領域との親水性／疎水性の識別効果が確保される。

上記の露光手段は、印刷装置内に搭載可能な小型、低価格であって、かつ実用的な時間内で画像形成露光が可能なので、機上製版が可能なダイレクト印刷装置を実現させることができ、コンピュータ・トウ・プレートの市場要請に応えることができる。

【0022】

すなわち、本発明の平版印刷方法は、酸化チタンを含む層を表面に有する印刷原板に疎水性物質の層を設けて全面を十分に疎水化したのち、遠紫外領域の活性光を像様に適用して像様親水性領域を形成させて、疎水性が維持された非照射領域と疎水性を失った照射領域の像様分布を有する印刷版が作られる。この方法、そのための印刷用原板及び機上製版が可能な印刷装置から構成される印刷システムは、製版工程そのものが簡易で、現像操作を伴なわず、実用的な露光時間で画

像形成が行われ、かつ実用的な印刷品質と識別性が確保される。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態をさらに詳細に以下の順序によって説明する。

はじめに本発明に用いる印刷用原板、すなわち酸化チタンを含む層及びそれを担持する支持体について、次いで本発明の製版過程、すなわち、まず疎水化層の材料と疎水化層の付与方法、全面疎水化した原板への画像露光方法、印刷工程と印刷終了後の印刷版の再生工程について、さらに本発明による印刷装置について順次説明する。

【0024】

I. 印刷用原板

【酸化チタンを含有する層】

本発明に用いる印刷用原板は、酸化チタンを含有する層を表面に有する。酸化チタンを含有する層は、酸化チタンの連続相で構成された薄層、酸化チタン粒子が焼成して結合した薄相、あるいは酸化チタン粒子が分散されたバインダーの層、そのほか後述する形態のいずれであってもよいが、光触媒能の高い点から、酸化チタンの連続相で構成された薄層であることが好ましい。以後酸化チタンを含有する層を、単に酸化チタン薄層又は酸化チタン薄膜と呼ぶ。酸化チタン薄層は、顕著な光触媒効果を有していて、本発明においては、この性質が利用されている。本発明において、光触媒能を有する化合物すなわち光触媒性化合物は、親水性／疎水性の極性変化に関して触媒作用を有していることを指しており、活性光の照射による疎水性から親水性への極性変換が促進される化合物である。

【0025】

酸化チタンは、イルメナイトやチタンスラグの硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後酸素酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。あるいは後述するように金属チタンを用いて印刷版製作段階で真空蒸着によって酸化物皮膜とする方法も用いることができる。

【0026】

酸化チタン薄層を原板の表面に設けるには、たとえば、①酸化チタン微結晶又

は酸化亜鉛微結晶の分散物（必要によって少量の分散媒すなわちバインダーを含有）を印刷版の原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷原板上に蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの方法で酸化チタン（又は酸化亜鉛）膜を設ける方法、④例えばチタニウムブトキシドのようなチタン有機化合物を原板上に塗布したのち、焼成酸化を施して酸化チタン層とする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着又はスパッタリングによる酸化チタン層が特に好ましい。

【0027】

上記①又は②の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガノシロキサンなどの混合物を塗布してシロキサン結合を介して支持体と結合した酸化チタン層を得る方法、酸化物と混和できるポリマーバインダーに分散して塗布する方法、さらには塗布したのち、焼成して有機成分を除去する方法などがある。酸化物微粒子のバインダーには、酸化チタン微粒子に対して分散性を有するバインダーが用いられるが、さらに塗布層の焼成を加える場合には、分酸性があつてかつ比較的低温で焼成除去が可能なポリマーを用いる。好ましいバインダーの例としては、ポリエチレンなどのポリアルキレン、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分鹼化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよい。

【0028】

上記③の酸化チタンの真空蒸着を行うには、通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、真空中度 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Paで全ガス圧 $1 \sim 10^{-3}$ Pa、酸素文圧比が30～90%になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。また、スパッタリングによ

る場合は、例えばスパッタ装置内にチタン金属ターゲットをセットして Ar/O₂ 比が 60/40 (モル比) となるようにガス圧を 5×10^{-1} Pa に調整したのち、RFパワー 200W を投入してスパッタリングを行って酸化チタン薄膜を基板上に形成させる。

【0029】

蒸着膜の厚みは、1~10000 nm がよく、好ましくは 1~1000 nm である。さらに好ましくは 300 nm 以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分に発現させるには厚みが 5 nm 以上あることが好都合である。

【0030】

酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型のものが感度が高く好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られることはよく知られている。その場合に無定形の酸化チタンやルチル型酸化チタンが共存してもよいが、アナターゼ型結晶が 40% 以上、好ましくは 60% 以上含むものが上記の理由から好ましい。

酸化チタン薄層が、バインダーなどを含む層である場合も、薄層の主成分は酸化チタンであって、その体積率は、それぞれ 30~100% であり、好ましくは 50% 以上を酸化チタンが占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に 100% であるのがよい。しかしながら、表面の親水性/親油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、100% に近い純度のもの (例えば 98%) をさらに高純度化する必要はない。それは、本発明に利用される物性は、導電性とは関係ない膜表面の親水性/親油性の極性変化特性であることからも理解できることである。

【0031】

しかしながら、後述する原板再生使用の際に重要な、熱により表面親水性が変化する性質を増進させるためにある種の金属をドーピングすることは有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co 又は Cr をドーピングするのが好ましい。また、これら的好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。ドーピン

グを行った場合も、その注入量は酸化チタン中の金属成分に対して5モル%以下である。

【0032】

一方、体積率が低いと層の表面の親水性／親油性の熱応答挙動の敏感度が低下する。したがって、層中の酸化物の体積率は、30%以上であることが望ましく、とくに実質的に100%であることが好ましい。

【0033】

〔支持体〕

次に支持体について述べるが、本発明においては原板を印刷装置上の版胴に装着して製版する場合もあるので、それらを含めて説明する。

本発明に係わる印刷原板は、いろいろの形態と材料を用いることができる。例えば、親水・親油材料の薄層を印刷機の版胴の基体表面に蒸着、浸漬あるいは塗布するなど上記した方法で直接設ける方法、支持体に担持された親水・親油材料や支持体を持たない親水・親油材料の薄板を版胴の基体に巻き付けて印刷版とする方法などを用いることができる。

また、勿論版胴上で製版する上記形態以外に、一般的に行われているように、製版を行った印刷版を輪転式あるいは平台式印刷機に装着する形態を探ってよい。

【0034】

親水・親油材料を支持体上に設ける場合、使用される支持体は、熱分解せず、寸法的にも安定な板状物であり、アルミニウム板、SUS鋼板、ニッケル板、銅板などの金属板が好ましく、特に可撓性（フレキシブル）の金属板を用いることが好ましい。また、ポリエステル類やセルローズエステル類などのフレキシブルなプラスチック支持体も用いることができる。防水加工紙、ポリエチレン積層紙、含浸紙などの支持体を使用してもよい。

【0035】

具体的には、紙、プラスチックシート（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド等のシート）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロ

ース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酛酸セルロース、酢酸酛酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタート、ポリイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0036】

好ましい支持体は、ポリエスチルフィルム、ポリイミドフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくいSUS板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板と、製版工程における加熱操作に対して安定性の高いポリイミドフィルムは特に好ましい。

【0037】

好適なポリイミドフィルムは、ピロメリット酸無水物とm-フェニレンジアミンを重合させたのち、環状イミド化したポリイミド樹脂フィルムであり、このフィルムは市販されている(例えば、東レ・デュポン社製の「カプトン」)。

【0038】

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粹なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる金属支持体の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmであり、プラスチックや加工紙などその他の支持体の厚みはおよそ0.1mm~2.0mm程度、好ましくは0.2mm~1.0mmである。

【0039】

アルミニウム支持体を用いる場合は、表面を粗面化して用いることが好ましい。その場合、所望により、粗面化に先立って表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行うなど公知の方法を利用することができる。また、粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。陽極酸化の電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0040】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量が1.0g/m²より少ないと、耐刷性が不十分であったり、平板印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

以上で本発明の印刷用原板の構成の説明を終わる。

【0041】

II 製版過程

【全面疎水化】

印刷用原板は、はじめに全面疎水化される。多くの光触媒性金属酸化物は、例えば80～140℃程度の高温に加熱されることによって疎水化されることは、特開平11-174665号、同11-138970号、同11-143055号公報などに開示されていて、このような加熱による疎水化も可能ではあるが

、本発明においては、画像部と非画像部の識別性を一層向上させるために、疎水性の物質の層を印刷原板の全面に設ける全面疎水化処理による一層強固な疎水化を行う。それに用いる疎水化膜形成用の物質を疎水化剤とよぶ。

始めに疎水化剤について、つぎに疎水化の方法について説明する。

【0042】

(疎水化剤)

本発明において、「疎水性」とは、親水・親油材料の表面の水滴接触角よりも大きい水滴接触角を指しており、水滴接触角が60度以上、好ましくは70度以上であることを意味する。

疎水化剤は、上記の意味で疎水性であって、かつ皮膜を形成できる材料であり、広い範囲で選択することができる。

本発明の疎水化剤の目的に適合する化合物は、有機低分子化合物、有機珪素化合物及び有機高分子化合物の中に見いだされる。

【0043】

1) 有機低分子化合物

疎水化剤として本発明に用いられる有機低分子化合物は、①25℃における水100gへの溶解度が2g以下であるか、②有機概念図における有機性／無機性の比が0.7以上であるかの少なくともいずれかに相当する有機高分子化合物であり、その両方を用いることも好ましい態様である。ここで、低分子化合物と呼んでいるのは沸点又は融点を有する化合物という意味で用いており、そのような化合物を通常分子量は2000以下、多くは1000以下である。

【0044】

25℃における水100gへの溶解度が2g以下であることは、印刷版としての要件でもあるが、疎水性であるための要件でもあることが経験的に判っている。

【0045】

有機概念図は、化合物の有機性及び無機性の程度を示すのに実際的で簡便な実用尺度であり、その詳細については、田中善生著「有機概念図」（三共出版社、1983年初版刊行）の1～31頁に詳記されている。有機概念図上の上記の範

囲の有機化合物が疎水化を促進する作用を持つ理由は不明であるが、この範囲の化合物は、有機性が比較的大きい化合物であり、複合粒子近傍を疎水性にする。有機概念図における有機性が100以上でその上限についての制約はとくにないが、通常100～1200、好ましくは100～800であり、その有機性／無機性の比が0.7～無限大（すなわち無機性が0）、好ましくは0.9～1.0の範囲に入る有機化合物である。

【0046】

この水への溶解度あるいは有機概念図における有機性／無機性比を有する有機低分子化合物は、具体的には脂肪族及び芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族カルボン酸、脂肪族及び芳香族アルコール、脂肪族及び芳香族エステル、脂肪族及び芳香族エーテル、有機アミン類、有機珪素化合物、また、印刷用インキに添加できることが知られている各種溶剤や可塑剤類の中に見られる。

【0047】

好ましい脂肪族炭化水素は、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～20の脂肪族炭化水素であり、好ましい芳香族炭化水素は、炭素数6～40の、より好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素である。好ましい脂肪族アルコールは、炭素数4～30の、より好ましくは炭素数6～18の脂肪族アルコールであり、好ましい芳香族アルコールは、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数6～18の芳香族アルコールである。好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数4～24の脂肪族カルボン酸であり、より好ましくは炭素数6～20の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数4～12の脂肪族ポリカルボン酸であり、また、好ましい芳香族カルボン酸は、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数6～18の芳香族カルボン酸である。好ましい脂肪族エステルは、炭素数2～30の、より好ましくは炭素数2～18の脂肪酸エステルであり、好ましい芳香族エステルは、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～18の芳香族カルボン酸エステルである。好ましい脂肪族エーテルは、炭素数8～36の、より好ましくは炭素数8～18の芳香族エーテルであり、好ましい芳香族エーテルは、炭素数7～30の、より好ましくは炭素数7～18の芳香族エーテルである。そのほか、炭素数7～30の、より好ましくは炭素数7～18の脂肪族あるいは芳香族アミドも用いる

ことができる。

【0048】

具体例としては、2, 2, 4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、n-ノナン、n-デカン、n-ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2-メチルオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、アントラセン、スチレンなどの芳香族炭化水素；ドデシルアルコール、オクチルアルコール、n-オクタデシルアルコール、2-オクタノール、ラウリルアルコール1価アルコール；ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール；ベンジルアルコール、4-ヒドロキシトルエン、フェネチルアルコール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、フェノールなどの芳香族アルコール；酛酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族1価カルボン酸；安息香酸、2-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸などの芳香族カルボン酸；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酛酸メチル、アクリル酸メチル、しゅう酸ジメチル、琥珀酸ジメチル、クロトン酸メチルなどの脂肪族エステル；安息香酸メチル、2-メチル安息香酸メチルなどの芳香族カルボン酸エステル；イミダゾール、2, 2-ジメチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、シクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、オクチルアミン、フェネチルアミンなどの有機アミン；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、メトキシトルエン、ラウリルメチルエーテル、ステアリルメチルエーテルなどのエーテル及びステアリルアミド、ベンゾイルアミド、アセトアミドなどのアミド類が挙げられる。そのほか、沸点が前記の好ましい範囲にあるエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサン、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどの有機溶剤も使用することができる。

【0049】

また、印刷用インキの成分であるアマニ油、大豆油、けし油、サフラワー油

などの油脂類、燐酸トリブチル、燐酸トリクレシル、フタール酸ジブチル、ラウリン酸ブチル、フタール酸ジオクチル、パラフィンワックスなどの可塑剤も挙げられる。

【0050】

また、長鎖脂肪酸と長鎖一価アルコールのエステル、すなわちワックスも、疎水性で適当に低融点であって、光熱変換性の微粒子の近傍で光照射によって生じた熱によって融解してその領域を疎水化する好ましい低分子有機化合物である。ワックスは、50～200°Cで溶融するものが好ましく、その例としては、原料などによってカルナバワックス、カスターワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、セラックろう、パームろう、蜜ろう等と呼ばれているいずれをも用いることができる。ワックス類のほかに、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などの固体酸；ベヘン酸銀、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムなどの長鎖脂肪酸の金属塩などの微粒子分散物も用いることができる。

【0051】

有機低分子化合物の中でもペルフルオロ化合物は、疎水化を効果的に行うので好都合である。好ましいペリフルオロ化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

ペルフルオロ酢酸、ペルフルオロ酛酸、ペルフルオロバレリン酸、ペルフルオロカプリン酸、ペルフルオロヘプタン酸、ペルフルオロカプロン酸、ペルフルオロカプリル酸などのペルフルオロ脂肪族カルボン酸；ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロヘキシリエーテル、ペルフルオロドデカンなどのペリフルオロ炭化水素；ペルフルオロブタノール、ペルフルオロペンタノール、ペルフルオロヘキサノール、ペルフルオロオクタノール、ペルフルオロドデシルアルコールなどのペリフルオロ脂肪族アルコール。

【0052】

2) 有機珪素化合物

好ましい有機珪素化合物は、印刷原板の親水・親油材料を含有する層の表面を

効果的に疎水化する疎水化剤である。この目的に用いられる有機珪素化合物としては、オルガノポリシロキサン、オルガノシラン及びフッ素含有珪素化合物を挙げることができる。

a. オルガノポリシロキサン

オルガノポリシロキサンは、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどで代表される化合物であり、とくに重合度が12以下のオルガノポリシロキサン類が好ましい。これらの好ましいオルガノポリシロキサンはシロキサン結合単位当たり1~2個の有機基が結合しており、その有機基は、炭素数が1~18のアルキル基及びアルコキシ基、炭素数が2~18のアルケニル基及びアルキニル基、炭素数が6~18のアリール基、炭素数が7~18のアラルキル基、炭素数が5~20の脂環式基である。また、これらの有機置換基には、さらにハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシ基が置換してもよい。また、上記のアリール基、アラルキル基、脂環式基には、上記の炭素数の範囲でメチル基、エチル基又はプロピル基などの低級アルキル基がさらに置換していくてもよい

【0053】

本発明に使用できる好ましい有機珪素化合物の具体例は、下記の化合物であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】

好ましいポリオルガノシロキサン類としては、①炭素数1~5のアルキル基を有するジアルキルシロキサン基、②炭素数1~5のアルコキシ基を有するジアルコキシシロキサン基、③炭素数1~5のアルコキシ基とフェニル基を有するアルコキシフェニルシロキサン基及び④エトキシメトキシシロキサン基又はメトキシエトキシシロキサン基のうち、少なくとも一つを繰り返し単位として含み、重合度が2~12、より好ましくは2~10のポリオルガノシロキサンである。また、その端末基は、炭素数1~5のアルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数1~5のヒドロキアルキル基又は炭素数1~5のアルコキシ基である。より好ましい端末基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、メトキシ基及びエトキシ基である。

その中でも好ましいシロキサン化合物は、重合度が2～10のジメチルポリシロキサン、重合度が2～10のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合物、重合度が2～8のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合物、重合度が2～8のジメチルシロキサン-モノメチルシロキサン共重合物でこれらのポリシロキサン化合物の端末はトリメチルシラン基である。そのほか、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)ヘキサメチルトリシロキサン、1, 3-ジブチル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ジクロロトリシロキサン、3-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサンなどが挙げられる。

【0055】

特に好ましい汎用化合物として、いわゆるシリコーンオイルがあり、ジメチルシリコーンオイル（市販品では、例えばシリコーンKF96（信越化学工業（株）製）、メチルフェニルシリコーンオイル（市販品では、例えばシリコーンKF50（信越化学工業（株）製）、メチルハイドロジェンシリコーンオイル（市販品では、例えばシリコーンKF99（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0056】

b. オルガノシラン

疎水化剤として用いることができるオルガノシラン化合物としては、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリ-*t*-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどのシラン化合物も挙げることができる。

【0057】

c. フッ素含有有機珪素化合物

フッ素含有有機基を置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物も疎水化剤として用いることができる。

好ましいフッ素含有有機珪素化合物には、ポリフルオロアルキル基（3, 3,

3-トリフルオロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロペンチル基、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ノナフルオロヘキシル基)、トリフルオロアシロキシ基(トリフルオロアセトキシ基、2、2、2-トリフルオロエトキシ基)、トリフルオロアシル基(トリフルオロアセチル基)、トリフルオロアルキルスルфон基(トリフルオロメタンスルфон基、3、3、3-トリフルオロプロピルスルfon基)を有機置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物が挙げられる。

【0058】

好ましい化合物は、メチル-3、3、3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、3、3、4、4、5、5、6、6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3、3、3-トリフルオロプロピルシラン-トリメトキシシラン、3、3、4、4、5、5、6、6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、1、3、5-トリス(3、3、3-トリフルオロプロピル)-1、3、5-トリメチルシクロトリシロキサン、メチル-3、3、3-トリフルオロプロピルシランジオール、3、3、4、4、5、5、6、6-ノナフルオロヘキシルシラントリオール、3、3、4、4、5、5、6、6-ノナフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3、3、3-トリフルオロプロピルオトキシシラントリオール。

これらの有機珪素化合物は、市販されており、たとえば信越化学工業(株)から入手できる。又は入手したクロロシランを加水分解してシラノールとしたり、あるいは、加水分解縮合によってポリオルガノシロキンを合成できる。

【0059】

3) 有機高分子化合物

疎水化剤として用いることのできる有機高分子化合物は、共存する低分子有機化合物に溶解可能、水系又は有機溶剤系分散媒に分散可能、又はそれ自体が熱可塑性の疎水性高分子化合物であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルフェノール、

ポリビニルハロゲン化フェノール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール、ノボラック、又はレゾールフェノール類とアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系共重合樹脂などが挙げられる。

【0060】

好ましい化合物の一つは、必ずしも熱可塑性ではないが、フェノールノボラック樹脂又はレゾール樹脂であり、フェノール、クレゾール（m-クレゾール、p-クレゾール、m/p混合クレゾール）、フェノール/クレゾール（m-クレゾール、p-クレゾール、m/p混合クレゾール）、フェノール変性キシレン、tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール（m-C1、p-C1）、ブロモフェノール（m-Br、p-Br）、サリチル酸、フロログルシノールなどのホルムアルデヒドとの縮合のノボラック樹脂及びレゾール樹脂、さらに上記フェノール類化合物とアセトンとの縮合樹脂などが挙げられる。

【0061】

別の好ましい有機高分子化合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ニトロセルロース、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-樹脂ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体などが挙げられる。

【0062】

疎水性を有する樹脂は、水性エマルジョンから構成されたものも用いることができる。水性エマルジョンとは、微小なポリマー粒子と、必要に応じて該粒子を分散安定化する保護剤とからなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマー懸濁水溶液のことである。

用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニル系ポリマーラテックス（ポリアクリレート系、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系など）、共役シン系ポリマーラテックス（メタクリル酸メチル-ブタジエン系、スチレン-ブタジエン系、アクリロニトリル-ブタジエン系、クロロブレン系など）及びポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0063】

これらの有機高分子化合物は、重量平均子量が500～20000、数平均分子量が200～60000であることが好ましい。

【0064】

疎水化剤は、有機低分子化合物のみ、有機珪素化合物のみ、あるいは高分子有機化合物のみで構成されていてもよいが、それらの二種あるいは三種類を含んでいてもよく、さらに両者の親和性を高めるなどの目的の第3成分を含んでいてもよい。

【0065】

そのほか、疎水化剤の層を設ける際に、溶液や分散液とするためにエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、1,4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、アクリロニトリルなどの有機溶剤も使用することができる。

【0066】

(疎水化の方法)

疎水化剤の層を親水・親油材料を含む層の上に設けるには、塗り付け処理、スプレー処理、気化・凝縮法、気体接触法、浸漬処理など公知のいずれの方法、方式をも用いることができる。

疎水化膜の好ましい塗設量は、疎水化膜の表面の水滴に対する接触角が70～120度になる厚みであり、この範囲であると像様露光によって親水化した領域との親水性/疎水性の識別能が高くて好ましい。この最適接触角の範囲に入る厚みは、疎水化剤の種類によって異なるので、疎水化剤に応じて厚みを適切に調節する必要がある。通常、適切な厚みは10～100ml/m²、好ましくは15～50ml/m²である。

【0067】

a. 塗り付け処理

塗り付け処理は、液体及び固体状の疎水化剤に適用できる疎水層の付与方法であり、疎水化剤が液体の場合は、直接塗り付けてもよく、また固体の場合や、液体であっても場合により、適当な溶剤に溶解あるいは分散したりして液状として塗り付け処理を行う。

塗り付け処理の方法としては、グラビア塗布、リバース塗布、ホッパー塗布、スリット塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できる。また、疎水化剤を担持した媒体を介して原板上に塗り付け皮膜を形成させるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登2655337号に記載の方法を挙げることができる。疎水化剤を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平8-290088号、同8-290087号、同9-138493号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法を好ましく適用できる。

【0068】

b. スプレー処理

スプレー処理すなわち噴霧処理は、塗り付け処理に記したと同様に液状あるいは分散液状にした疎水化剤又は疎水化剤溶液を原板表面に噴霧することによって疎水化を行う方法である。また、噴霧液量を必要供給液量以上として適用表面を流下する余分の疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を循環させて再利用してもよい。疎水化剤あるいは疎水化剤溶液の噴霧方法、方式、ノズルの数や形状を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、印刷原板を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して印刷原板を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平8-123001号、同9-160208号、同9-179272号公報に記載されている疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で原板の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の原板に向かって変移させるアクチュエーターとを有する疎水化剤塗り付け装置によって疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴霧する方法がと

くに好ましい。

【0069】

c. 気化・凝縮法

気体接触法は、昇華性の固体疎水化剤あるいは揮発性の疎水化剤や蒸発しやすい疎水化剤溶液を加熱して気化し、印刷原板表面に接触させて疎水化剤の皮膜を凝縮形成させる方法である。

この方法に好都合な効果をもつ好ましい有機化合物は、温度400℃における蒸気圧が少なくとも100Paで、かつ蒸気圧が100Paとなる温度において安定な有機化合物である。つまり、この程度の蒸気圧を有している有機化合物が加熱雰囲気中に存在すると親水性と疎水性の識別性の向上が引き起こされる。より好ましくは、温度300℃における蒸気圧が少なくとも100Paで、かつ蒸気圧が100Paとなる温度において安定な有機化合物である。さらに好ましくは、沸点が30～400℃にあって、かつ30～400℃の温度範囲で安定な有機化合物であり、中でも好ましい沸点範囲は50～350°Cである。

【0070】

疎水化剤の気化のための加熱を行うには、原板表面に接するように設けられた加熱部の外套内に疎水化剤充填容器を置いて、加熱時間中に疎水化剤の蒸気を外套内に存在させるのがよい。また、有機化合物を含浸させた紙、布、ゼオライト、珪草土などを外套内に挿入して加熱するのもよい。

【0071】

d. 気体接触法

疎水化剤が気体の場合、とくに前記したフッ素含有有機化合物の場合には、印刷原板をこの気体を含んだ雰囲気のなかに置くことによって高度の疎水化を行うことができる。

【0072】

e. 浸漬法

通常行われているように浸漬槽を設けて印刷原板を浸漬する方法も用いることができる。

【0073】

【画像記録方法】

活性光の照射を受けた領域は、光触媒作用によって親水性となり、疎水化剤の層が除去される。したがって親水性領域が像様に形成される。

印刷用画像の記録は、前記したように遠紫外光を像様に照射して行う。遠紫外光の好ましい光源は、低压水銀灯及び固体レーザーである。

水銀灯の発する光の分光分布特性は、内風されている水銀の蒸気圧によって変化し、蒸気圧が1~100Pa、好ましくは2~30Pa、より好ましくは5~20Paであると、短波長の輝線の吸収損失がないので、253.7nmの輝線が強く現れて、酸化チタンの高感度領域に相当する波長の光を供給する。高圧あるいは超高压水銀灯では、この輝線は他の波長の光エネルギーに吸収されて弱くなるので好ましい光源ではない。低压水銀灯は、市販されているものを用いることができる。

固体レーザーは、材料と構成によって発振波長が異なるが、本発明においては、発振波長が266nmの固体レーザーが好ましく、このレーザーも市販のものを用いることができる。像様照射は、室温で行えばよいが、照射の際に光触媒層を加熱するとさらに感度を高めることができる。

遠紫外光の照射強度は、10~100mJ/cm²、好ましくは30から50mJ/cm²である。

また、疎水化膜を通しての極性変換の実際的な感度は、疎水化膜の厚みと疎水化剤の性質に依存するので、それらの選択によって極性変化に対する感度がさらに向上する。

【0074】

照射に際しては、光源と印刷用原板表面との間に遠紫外線吸収性の材料が置かることを避ける必要がある。300nmよりも短波長領域において透明性の高い材料は、石英ガラス、紫外光吸収性可塑剤を含まないポリオレフィン樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレンなど)、アクリル系樹脂(例えばポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリプロピルメチルアクリレートなど)、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂やそのアルキル変性樹脂、

あるいはこれらの樹脂成分の共重合体樹脂や混合樹脂が好ましい。また、画像マスクとして使用することができるのは、これらの材料を支持体として用いた画像シートである。担持されるマスク画像は、ウォッシュオフレリーフ法によって形成する画像、拡散転写法によって形成される転写画像、インクジェットなどによって描画される画像、染料転写方式で描画される画像など、非画像部を透明なままに維持できる公知の手段が用いられる。この画像マスクに保護層、下塗り層、画像担持層などを設ける場合には、それらの層には遠紫外吸収性の添加剤を含ませないことが必要である。

支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体とマスク画像を通して露光することもできる。

【0075】

光照射の方式は、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。低圧水銀灯を用いる像様照射の場合は、マスク画像を通して原板上に光照射する面露光方式が好ましく、固体レーザーを用いる場合は、レーザー光を画像信号で変調して走査方式の露光を行うことが好ましい。

【0076】

〔親水性領域の親水性強化と安定化〕

親水性化した像様領域は通常時間とともに疎水性に変化してゆくので親水性領域と疎水性領域の識別性は経時とともに低下して行く傾向があり、それが印刷品質や耐刷性の低下をもたらすこともある。したがって、必要あれば、原板表面の疎水化された表面に親水性像様領域が形成されたのち、原版表面に被照射領域の疎水性を強化する処理を施して親水性と疎水性の識別性を高いレベルに保つ操作が施される。親水性強化処理は、主として水からなる。水には、濡れ性向上剤及び助剤、水溶性高分子化合物、pH調整剤、潤滑剤、防腐剤、着色剤、消泡剤、等の種々の添加剤を加えることができる。濡れ性向上剤としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル（アルキレン基の炭素数は2～3）、ポリエチレングリコール（分子量100～800）、アルキルスルホン酸（アルキレン基の炭素数は2～3）、脂肪族アルコール（炭素数は1～3）、水、界面活性剤から選択される。また、平版印刷用の親水性強化剤やその溶液を

この目的に用いることができる。

【0077】

濡れ性向上剤の助剤としてアニオン界面活性剤やノニオン界面活性剤が好ましい。

【0078】

これらの界面活性剤の含有量は発泡の点を考慮すると、1.0質量%以下、好ましくは0.001~0.5質量%が適当である。また、2種以上併用することもできる。

【0079】

水溶性高分子化合物としては、例えばアラビアガム、澱粉誘導体（例えは、デキストリン、酵素分解デキストリン、ヒドロキシプロピル化酵素分解デキストリン、カルボキシメチル化澱粉、リン酸澱粉、オクテニルコハク化澱粉）、アルギン酸塩、纖維素誘導体（例えは、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース）等の天然物及びその変性体、ポリエチレングリコール及びその共重合体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体が挙げられる。水溶性高分子の含有量は、親水性強化剤やその溶液に対して0.0001~0.1質量%が適しており、より好ましくは、0.0005~0.05質量%である。

【0080】

pH調整剤としては、水溶性の有機酸及び／又は無機酸又はそれらの塩が使用でき、これらの化合物は親水性強化剤やその溶液のpH調整あるいはpH緩衝、平版印刷版支持体の適度なエッティング又は防腐食に効果がある。好ましい有機酸としては、例えはクエン酸、アスコルビン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、酢酸、グルコン酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸、蔥酸、マロン酸、レプリン酸、スルファニル酸、p-トルエンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸等が挙げられる。無機酸としては例えは蟻酸、リン酸、硝酸、硫酸、ポリリン酸が挙げられる。更にこれら有機酸及び／又は無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩あるいはアンモニウム塩、有機アミン塩も好適に用いられる。これらpH調整剤の本発明の親水性強化剤やその溶液への添加量は0.001~0.3質量%の範囲が好

ましく、親水性強化剤やその溶液のpH値が3~7の範囲の酸性領域で用いることが好ましい。

【0081】

温潤剤の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチエングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン等が好適に用いられる。これらの温潤剤は単独でもよいが、2種以上併用してもよい。一般に上記温潤剤は0.01~3質量%の範囲で使用できる。

【0082】

防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンズトリアゾール誘導体等から選ばれて用いられる。

着色剤としては、例えば、食品用色素等が好ましく使用できる。

【0083】

〔印刷及び印刷原板の再生〕

親水・疎水材料含有層を有する印刷原板を全面疎水化し、親水性の像様領域を形成させたのち、必要であればその領域の親水性強化処理を施すことによって現像処理することなく作成した印刷版は、そのまま平版印刷工程に送ることができる。

従って従来公知の平版印刷法に比較して簡易性を中心に多くの利点を有する。すなわち上記したようにアルカリ現像液による化学処理が不要であり、それに伴うワイピング、ブラッシングの操作も不要であり、さらに現像廃液の排出による環境負荷も伴わない。また、製版工程も上記したように簡易である。

【0084】

印刷版の像様親水性領域は、所望により、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理してもよい。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージー、あるいは、スキージーローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥質量) が適当である。

この様な処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機等にかけられ、あるいは印刷機上で製版され、多数枚の印刷に用いられる。

【0085】

次に印刷を終えた印刷版の再生工程について記す。再製工程は、使用済みの印刷版に付着しているインクの洗浄工程すなわちクリーニング工程と、製版・印刷工程などで受けた履歴による版面の疎水性／親水性の不均一の除去工程からなる。

洗浄工程において、印刷終了後の印刷版は疎水性の石油系溶剤を用いて付着しているインキを洗い落とす。溶剤としては市販の印刷用インキ溶解液として芳香族炭化水素、例えばケロシン、アイソパーなどがあり、そのほかベンゾール、トルオール、キシロール、アセトン、メチルエチルケトン及びそれらの混合溶剤を用いてもよい。画像物質が溶解しない場合には、布などを用いて軽く拭き取る。また、トルエン／ダイクリーンの1／1混合溶媒を用いるとよいこともある。

また、さらに希酸で版面を処理することも好ましい。希酸の濃度は、通常 $0.001 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.05 \text{ mol/L}$ であり、酸としては硫酸、硝酸、塩酸などが用いられる。酸の溶液には、 $0.001 \sim 0.01 \text{ mol/L}$ の過酸化水素をさらに添加することもある。この処理によって有機溶剤では除去しきれない汚れや履歴が除かれる。

【0086】

インキを洗浄除去した印刷版は、初期化を行なって印刷原板として前記した製版工程に再使用することができる。初期化は、活性光の照射によって行なう。

原板表面に照射される活性光の光源は、光触媒能を有する物質の感光域の波長の光、すなわち光吸収域に相当する波長の光を発する光源である。例えば光触媒能を有する物質が酸化チタンの場合では、アナターゼ型が 387 nm 以下、ルチ

ル型が413 nm以下の紫外部に感光域を有しており、典型的な分光分布曲線は図1に示した通りである。したがって使用される光源は、これらの波長領域の光を発する光源であり、主として紫外線を発する光源といえる。活性光の照射を受けた領域は、光触媒作用によって親水性となる。

活性光の光触媒作用によって親水性領域の像様の分布を形成させる手段には、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。

面露光方式の場合は、一様な光を原板上に照射して、照射領域の表面を親水性化する方式である。面露光方式で活性光の照射を行うのに適した光源は、水銀灯、タンクステンハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン放電灯などである。

【0087】

初期化の照射光量は、 $0.1 \sim 1000 \text{ J/cm}^2$ 、好みしくは $0.2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 、より好みしくは $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ である。

また、光触媒反応には相反則が成立することが多く、例えば 10 mW/cm^2 で100秒の露光を行っても、 1 W/cm^2 で1秒の露光を行っても、同じ効果が得られる場合が多く、このような場合には、活性光を発光する光源の選択の幅は広くなる。

【0088】

後者、すなわち走査式露光の場合には、画像情報で変調してなく、かつビーム径を $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度に広げて原版前面にビーム光が照射されるようにして走査が行われる。レーザー光源は、活性光のビームを発振する公知のレーザーを用いることができる。例えば、レーザー光源として発振波長を325 nmに有するヘリウムカドミウムレーザー、発振波長を351.1~363.8 nmに有する水冷アルゴンレーザー、330~440 nmに有する硫化亜鉛/カドミウムレーザーなどを用いることができる。さらに、紫外線レーザー、近紫外線レーザー発振が確認されている発振波長を360~440 nmに有する窒化ガリウム系のInGaN系量子井戸半導体レーザー、及び発振波長を360~430 nmに有する導波路MgO-LiNbO₃反転ドメイン波長変換型のレーザーを使用することもできる。レーザー出力が0.1~300 Wのレーザーで照射をすることがで

きる。描画に用いた遠紫外用の固体レーザーを画像変調しない状態で用いてもよい。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好みくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0089】

酸化チタンは、温度を250℃以上に高めると親水性となるいわゆる高温親水性の光触媒性化合物であるので、初期化は、活性光の照射光の代わりに上記の温度への加熱によって行ってもよい。加熱の方法としては、送風加熱、赤外線照射加熱、電磁波（マイクロ波）加熱、電球加熱などの方法を選択できる。

この履歴除去操作は、印刷インキを洗浄除去してから次の製版作業において全面疎水化処理を行うまでの間の任意の時期に行ってもよいが、その原版を次の製版工程に再使用する際に行うのが原版の保管中の履歴の影響を排除できる点で好ましい。

【0090】

本発明に係わる印刷原板の反復再生可能回数は、完全に把握できていないが、少なくとも15回以上であり、おそらく反面の除去不能は汚れ、修復が実際的でない刷面の傷や、版材の機械的な変形（ひずみ）などによって制約されるものと思われる。

【0091】

本発明に係わる印刷原板の反復再生可能回数は、完全に把握できていないが、少なくとも15回以上であり、おそらく反面の除去不能な汚れ、修復が実際的でない刷面の傷や、版材の機械的な変形（ひずみ）などによって制約されるものと思われる。

【0092】

III. 印刷装置

本発明における印刷原板の構成材料及び製版・印刷方法について説明したので、次にこの原板と製版・印刷方法を用いる印刷装置を図によって説明する。

印刷装置の態様としては、酸化チタンを含有する層を表面にもつ印刷用原板を版胴に装着したままで製版する態様、版胴に装着したままで製版を行い、さらに

印刷した後に使用済みの印刷版の洗浄及び初期化層を行って印刷原板として再使用可能とする態様、また製版したのちに版胴に装着して印刷する態様の装置のいずれであってもよい。

【0093】

[実施形態1]

本発明の印刷装置の実施形態1として、印刷原板を版胴に装着した状態で製版と印刷を行い、印刷したのちに使用済みの印刷版を印刷原板に再生して反復使用可能とする本発明の典型的な形態について以下の図2等を用いて、説明する。

【0094】

図2は、本発明の上述の典型的実施形態による平版印刷装置の構成を示す図である。図2に示す平版印刷装置は、左から右へa, b, c及びdの4つの同じ構造の製版・印刷機構を直列に配した構成をとっており、各機構は印刷インクの種類と印刷されるべき単色画像情報を異にする以外は同じ機能を有しており、印刷される用紙Pが各機構を直列に通過して印刷されることによって多色刷りが行われる構造となっている。したがって、以下の説明では、各製版・印刷機構の代表として左端の機構aについて記述し、機構b, c, dの構成と作用の説明は省略する。a, b, c及びdの各機構のそれぞれの構成部材には部材番号にそれぞれa, b, c及びdの添字を付して表示してある。

【0095】

図2において、機構aは、光触媒性の酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板を装着した版胴1a（装着した原板は版胴と接しているので図示していない）と、版胴1a上の原板に対して疎水化剤を適用して原板表面を全面疎水化する全面疎水化処理部4aと、原板上に余分に供給された疎水化剤を除去するスクリーニング部5aと、全面疎水化された版胴1a上の原板に対して遠紫外の活性光の像様照射を行って親水性・疎水性の像様分布を形成する像様露光部6aと、疎水性領域（非照射領域）と親水性領域（照射領域）が像様に形成された原板すなわち印刷版にインキを供給するインキ7a及び温し水を供給する温し水供給部8aと、印刷終了後に版胴1上の原板（印刷版）に残存するインキを除去するインキ洗浄（クリーニング）部2aと、インキを除去した原板上に残存する疎水性・

親水性の極性の像様むらなどの履歴を除去する初期化部3aと、印刷に際して版胴1a上の刷版に保持されたインキを用紙に転写するための中間体としてのブランケット胴9aと、ブランケット胴9aとともに給送された用紙を保持する圧胴10aとを備え、これらの部材が製版・印刷機構aとして印刷装置本体内に収容されてなるものである。

【0096】

図2に示す本発明の典型的形態の印刷装置の作用について図3によって説明する。図3は、本発明の製版・印刷方法の工程の流れを示す概略説明図である。この図においては、前の製版・印刷サイクルを終了した印刷版を再生して印刷原板とする(a)と記した工程から説明する。工程(a)は、前の製版・印刷サイクルに用いられた使用済みの印刷版を再生する工程であり、インク洗浄部2aからインク溶剤を供給して版胴1a上の印刷版の版面に付着した印刷インクを洗浄・除去する。インク洗浄された版面は、乾燥風Wによって乾燥が行われ、続いて初期化部3aによって活性光の全面照射が行われて、もとの印刷用原板の状態に再生される。上記の一連の原板再生工程は、版胴1aが本形態では0.5rpmの速度で回転しながら行われる。初期化部3aの光源は、酸化チタンに対して光触媒性をもたらす活性光の光源であればよく、近紫外光を発するレーザー、水銀灯、キセノン灯などを用いることができ、必ずしも遠紫外光の光源でなくてもよい。

【0097】

図3の(b)で示される工程は、初期化が行われた印刷用原板の表面の疎水化を行う工程を示しており、本実施形態では、版胴1aを0.5rpmで回転させた状態で、全面疎水化処理部4aにおいて疎水化剤がスプレー(噴霧)されて疎水化層が形成される。別の態様としては、疎水化剤を塗りつけ塗布あるいは気相から凝縮させて疎水化層を形成させてもよい。疎水化層によって全面疎水化された印刷用原板は、スクイージー5aによって余分の疎水化剤が除かれたのち、乾燥風Wによって乾燥が行われる。

【0098】

工程(c)において、乾燥された全面疎水性の印刷用原板には、像様露光部6

aによって遠紫外光の像様の照射が行われ、光照射された領域が親水性となって像様の極性分布が得られる。本形態では、発振波長256nmの遠紫外光を発する固体レーザーが像様露光光源として用いられている。この波長の紫外光に対して酸化チタンは充分に高い極性変換感度を有しているので、この工程における版胴1aの回転速度は、200rpmであり、実際的な短時間の間に描画が行われる。

なお、図示しないが必要であれば、極性の像様分布が得られた原板(印刷版)の遠紫外光照射領域の親水性をさらに高めるため、湿し水供給部8aにより又は別のアプリケータを設けて、親水性物質(とくに酸)の水溶液による親水性強化処理を施すこともできる。

【0099】

工程(d)は、印刷工程であって、以上の操作によって極性の像様分布が形成された印刷用原板すなわち印刷版に、インク供給部7aから印刷インクと、湿し水供給部8aから湿し水とを供給して識別作用を発揮しつつ印刷が行われる。この際、印刷に先だって前記したように印刷版面には、整面液を処理して識別効果を高めてもよい。製版・印刷機構a, b, c, dのそれぞれが同じ速度で搬送される用紙を印刷できるように、適切な版胴の回転速度が選択される。プランケット6aと圧胴7aとの間に矢印に示すように用紙Pを供給し、版胴1a上の原板に保持されたインキをプランケット5aを介して用紙に転写することにより平版印刷が行われる。

【0100】

印刷終了後、前記工程(a)に戻り、次ぎの製版・印刷サイクルのインク洗浄部(クリーニング部)2aによる版胴1a上の版面に残存するインキを除去と、初期化部3aにおける活性光による全面照射からなる原板再生工程に入る。

【0101】

上記した製版・印刷・印刷用原版再生の一連の工程において、本発明に特徴的な像様露光部6a、すなわち、表面に疎水化膜が付与された原板に遠紫外の活性光の像様照射を行う装置のより詳細について図4によってさらに説明する。図4は、本実施形態の固体レーザー光源を用いた像様露光部の機構と構造を示す概略

図である。図4において、固体レーザー発振装置11から発する発振波長は512 nm及びその1/2波長の256 nmであるが、本実施形態では256 nmの遠紫外光を利用する。固体レーザー発振装置11から発したレーザー光は、コリメーターを経てビーム径が絞られてミラー12、13'、14a、14d及びハーフミラー13、14c、14dによる光学的分岐系によって製版・印刷機構a、b、c、dに分岐される。分岐されたレーザー光は、それぞれ空間変調素子15a、15b、15c、15dと収斂用レンズ16a、16b、16c、16dなどからなるそれぞれの画像情報担持用の光学素子系によって4色刷りのそれぞれの単色画像情報を担持したレーザービームとなって、ミラー17a、17b、17c、17dによって表面に疎水化層を付与された印刷用原板に像様露光を施す機構及び構造となっている。

画像変調されて出射されるレーザー光は、版胴1上の原板の回転軸方向に版胴1上の原板に対して相対的に移動して版胴1上の原板上を走査するよう構成されており、版胴1上の原板が回転することにより、版胴1上の原板の表面が変調されたレーザー光により露光され、版胴1上の原板におけるレーザー光が照射されなかった部分が疎水性のままで、レーザー光が照射された部分が親水性となって疎水化剤が除去されて像様親水性領域を形成するように描画がなされる。

【0102】

【実施形態2】

本発明の印刷装置の実施形態2として、蒸気実施形態1における像様露光部6aの遠紫外光の光源として低圧水銀灯を用いた態様を示す。図5は、遠紫外線光源として低圧水銀灯を使用した像様露光部であって、低圧水銀灯から発する遠紫外の輝線スペクトル光は、長波長成分カットフィルター22を経て253.7 nmの単色光となり、均一光調製用光学系23で光量分布が平均化される。均一光調製用光学系23を経た遠紫外光は、便宜上、製版・印刷機構aに関する部分のみを示すが、図示しない光学的分岐系によってb、c、dの各製版・印刷機構に分けられて空間変調素子24に送られる。図2で述べたように、b、c、dの各機構は、製版・印刷機構aと同じ構成と構造であり、印加される単色画像情報と印刷用インクの種類が異なるだけである。空間変調素子24でそれぞれの単色画像

が担持されて結像光学系15、焦点調節レンズ16及び印刷原板表面に照射光を導くミラーなどからなる結像光学系を経て原板表面に像様の遠紫外線の画像露光が走査方式で行われる機構及び構造が取られている。

【0103】

空間変調素子の別の形としては、版胴の回転方向に対して直角又は斜め方向に配したスリットによって、版胴の回転に伴って版胴表面に設けた画像マスクを通してスリット光による全面走査露光が施される。スリットの幅は必ずしも狭い必要はなく、活性光照射部6aを通過中に原板表面に像様の親水性・疎水性分布が形成されるように照度とスリット幅及び版胴の回転速度が決められる。スリットの代わりに版胴の幅に合わせた照射幅をもついわゆるがんどう型のランプハウスを用いてもよい。前記したように、画像マスクは、遠紫外光に対して像様に透過部と不透過部の分布を持つ必要があるので、画像を担持する支持体は遠紫外線に対して透明又は少なくとも画像マスク部と識別可能な程度に半透明な支持体であり、その上に不透明性の画像材料のマスクが設けられている必要がある。

【0104】

このように、本発明による平版印刷装置によれば、疎水化剤による疎水性の均一表面の形成と遠紫外の活性光による像様照射のみで版胴1上の原板に識別性の高い印刷版面を形成することができ、これにより現像が不要でかつ印刷面の鮮銳性が保たれた平版印刷を行うことができる。また、版胴1上の版面を洗浄して再度全面活性光照射（又はヒートモード光の一様照射あるいは接触伝熱加熱）により元の状態に戻すことができるため、版胴1上の原板を反復使用することができ、これにより印刷物を低成本で提供することができる事となる。さらに、印刷装置から版胴1上の原板を取り外す必要がないため、従来のP S板のように印刷装置に組み込む際にゴミなどが付着することもなくなり、これにより、印刷品質を向上させることができる。

【0105】

また、印刷用原板として版胴1上の原板を使用し、版胴1上の原板の周囲に疎水性温度での全面疎水化処理部3、印刷インキ供給部7、湿し水供給部8、インキ洗浄（クリーニング）部2、初期化部3および遠紫外の像様露光部6を配設す

ることにより、単に版胴1上の原板を回転させるのみで、原板の全面疎水化、遠紫外の活性光による像様照射、印刷インクと温し水の供給、さらには印刷終了後のインク洗浄及び履歴除去のための初期化を行うことができるため、装置をコンパクトに構成することができ、これにより省スペース化を図ることができる。

【0106】

さらに、従来提案された酸化チタンの光触媒性を利用する簡易な製版方式の中でも、遠紫外波長領域の活性光の像様照射（又は像様加熱）を行う本発明が、疎水性／親水性の極性変換の感度が高く、同じ酸化チタンを用いながら、近紫外の活性光の像様照射を行う方式に比較して、実用的な短時間照射で画像領域と非画像領域の識別性の高い印刷版を再現性よく製作することができるという利点がある。したがって印刷版の品質と耐刷性を高めることができる。しかもこれらの光源は、コストの増加も伴なわない。

【0107】

【実施例】

以下に本発明の具体的な態様を実施例によって示すが、本発明はこれらに限定されない。

【実施例1】

本実施例1では、上記実施形態1による具体例を示す。

99.5重量%アルミニウムに、銅を0.01重量%、チタンを0.03重量%、鉄を0.3重量%、ケイ素を0.1重量%含有するJIS A 1050アルミニウム材の厚み0.30mm圧延板を、400メッシュのパニストン（共立窯業製）の20重量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6,10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。

これを15重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム4.5重量%含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が $5\text{ g}/\text{dm}^2$ になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1重量%硝酸で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液（アルミニウム0.5重量%含有）中で、陽極時電圧10.5ボルト、陰極時電圧9.3ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比 $r = 0.90$ 、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて160クローン/ dm^2 の陽極時

電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、35℃の10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が $1\text{g}/\text{m}^2$ になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50℃、30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

【0108】

さらに、35℃の硫酸20重量%水溶液（アルミニウム0.8重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度 $1.3\text{A}/\text{dm}^2$ で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量 $2.7\text{g}/\text{m}^2$ とした。

この支持体を水洗後、70℃のケイ酸ナトリウムの3重量%水溶液に30秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。

以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.30で、中心線平均粗さは $0.58\mu\text{m}$ であった。

【0109】

次いでこのアルミニウム支持体をスパッタリング装置内に入れて、全圧 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ になるように分圧70%の酸素ガスの条件下でチタン金属片を電熱加熱して、アルミニウム支持体上にスパッタリングして酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定型／アナターゼ／ルチル結晶構造の比が $1.5/6.5/2$ であり、 TiO_2 薄膜の厚さは90nmであった。これを版胴1上の原板の基体に巻き付けて機上印刷用の原板とした。

【0110】

印刷装置は、図2、図3及び図4に示した形態の装置を用いており、本実施例中に記載する装置部材に添付した数字は、図2、図3及び図4に示した部材番号である。像様露光部6aの図4に示した固体レーザーを初期化部3にも使用した。すなわち、初期化の工程では、版胴を 0.5rpm で回転させながら、像様露光部6の画像信号変調部（図4参照）で画像信号を担持させず、かつ均一照射が可能となるように活性光のビーム径を $50\mu\text{m}$ として走査方式で照射光のエネルギー強度 200mJ/cm^2 の条件で全面親水化の操作を行った。接触角測定装置C

Contact Angle Meter CA-D (協和界面科学(株)製)を用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの部分も8~11度の間にあった。

【0111】

ついで、図2の全面疎水化処理部4aにおいて、前記したn-オクタデシルトリクロロシランの10質量%溶液をアトマイザーによるスプレー塗布(噴霧塗布)装置から印刷用原板に全面疎水化処理部の通過時間が3秒となる回転速度(0.5 rpm)で版胴を回転させながら噴霧塗布し、乾燥して疎水化膜を原板表面全面に設けた。疎水化処理後の原板表面の水に対する接触角をContact Angle Meter CA-D (協和界面科学(株)製)を用いて空中水滴法で測定したところ、いずれの部分も78~83度の間にあった。

【0112】

次いで、図2の像様露光部6aに、図4に示した固体レーザーを用いて、画像情報で変調した256nm波長の遠紫外光を版胴の回転速度200 rpmのもとで、走査方式で照射させながら原板表面に親水性・疎水性の極性の像様分布形成させた。活性光が一様に照射された領域の光エネルギー強度は、65mJ/cm²であり、そのときの原板表面の水滴接触角は、8~12度の間にあった。

【0113】

この版胴1上の原板を図2に示す形態の印刷機に使用して、インキ供給部7aにおいて印刷インク(大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨)を、湿し水供給部8aにおいて純水をそれぞれ供給しながら1000枚平版印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、版胴1a上の原板の損傷も認められなかった。

【0114】

次いで洗浄部2aにおいて、版胴1a上の原板の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリーンR(発売元:大日本インキ化学工業社)とトルエンの1/1混合液をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。次いで初期化部3aにおいて前記の遠紫外線照射を行った。前と同じ方法で接触角を測定したところ、版表面のどの部分も8~12度の間にあって、印刷に使用した原板がもとの状態

に再生されていることを示した。

【0115】

このようにして、版胴上で1サイクルの製版・印刷、原板再生工程を終えた原板を版胴に装着したまま再び上記の製版過程を行って印刷版を機上で製作し、1000枚平版印刷を繰り返して行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、版胴1上の原板の損傷も認められなかった。

【0116】

以上の繰り返しを5回実施したところ、活性光照射後の接触角の値、印刷面の画像の鮮明さの変化は認められなかった。

この結果から、酸化チタン層をアルミニウム支持体上に設けた印刷原板を使用し、実施形態1の印刷装置を用いて初期化を行い、全面疎水化し、 65mJ/cm^2 という少ない光量の遠紫外域の活性光の像様照射を行なうという簡易な製版・印刷が可能であり、しかもインキの洗浄除去と履歴除去用活性光照射のみで印刷原板を反復再生使用できることが示された。

【0117】

〔実施例2〕

実施例1に置ける固体レーザーによる遠紫外照射装置を用いた初期化部3aと像様露光部6aを 253.7nm に輝線スペクトルを持つ低圧水銀灯（封入蒸気圧は約 0.1Pa 、 453.8nm の輝線スペクトルは、フィルターで消去）の照射装置に変更した以外は、実施例1と同じ方法と同じ作製方法の印刷用原板を用いて実施例1の試験を繰り返した。この照射装置も実施例1の場合と同様に、初期化部として用いるときは画像を担持せず、像様露光部として用いるときは、それぞれの単色画像情報で紫外光を変調して照射を行い、光エネルギー強度も初期化の際は、 200mJ/cm^2 であり、像様露光の際は 65mJ/cm^2 とした。

初期化のための照射後の原板表面の照射領域の水に対する接触角は、いずれの照射領域も7~9度の間にあった。

また、全面疎水化後の疎水性領域の水に対する接触角は、1回目及び2回目とも76~79度であり、また、遠紫外の活性光の像様照射をおこなったときの照

射領域の接触角は、9～13度であった。印刷面の品質も1回目及び2回目とも地汚れはなく、画像領域と非画像領域の識別性も十分であった。

【0118】

[比較例1]

実施例1において、像様露光部において遠紫外光を発する固体レーザー光源を近紫外光を発するレーザー光源を有する光源装置ユニレックURM600形式GH60201X（ウシオ電気工業（株）製）に代えて、光強度 65mJ/cm^2 の像様照射を行った以外は、実施例1と同じ方法と同じ作製方法の印刷用原板を用いて実施例1の試験を繰り返した。初期化のための照射後の原板表面の照射領域の水に対する接触角は、いずれの照射領域も7～9度の間にあった。

また、全面疎水化後の疎水性領域の水に対する接触角は、76～79度であり、また、活性光の像様照射をおこなったときの照射領域の接触角は、69～73度であり、この印刷版を用いた印刷結果は、画像領域と非画像領域の識別性も不十分であり、印刷面は字汚れが顕著であって印刷品質は劣っていた。

すなわち、近紫外域の照射光では疎水化膜で覆われた原板表面の極性を変化させる感度が低く、上記露光量では浸水領域・疎水領域の像様分布の形成が十分ではなかったことがわかる。

【0119】

[比較例2]

比較例1と同様に、像様露光部において遠紫外光を発する固体レーザー光源を近紫外光を発するレーザー光源を有する光源装置ユニレックURM600形式GH60201X（ウシオ電気工業（株）製）を用いたが、版胴の回転速度を1/2に減速することによって光強度を 130mJ/cm^2 に上げて像様照射を行った。その外は、比較例1と同じ方法と同じ作製方法の印刷用原板を用いて比較例1の試験を繰り返した。初期化のための照射後の原板表面の照射領域の水に対する接触角は、いずれの照射領域も7～9度の間にあった。

また、全面疎水化後の疎水性領域の水に対する接触角は、76～79度であり、また、活性光の像様照射をおこなったときの照射領域の接触角は、45～53度であり、この印刷版を用いた印刷結果は、比較例1に対しては、向上が認めら

れたが、なお画像領域と非画像領域の識別性が不足しており、印刷枚数が300枚で印刷面は字汚れが認められて不満足な印刷品質であった。

【0120】

[比較例3]

実施例2における像様露光部の遠紫外光を発する低圧水銀灯を蒸気圧が9.8Paの高圧水銀灯に変更した以外は、実施例2と同じ方法と同じ作製方法の印刷用原板を用いて実施例2の試験を繰り返した。この高圧水銀灯は、365.0, 577.0~579.1nmに強い輝線の発光を行うことが知られている。この照射装置も実施例2の場合と同様に、初期化部として用いるときは画像を担持せず、像様露光部として用いるときは、それぞれの単色画像情報で紫外光を変調して照射を行い、光エネルギー強度も初期化の際は、200mJ/cm²であり、像様露光の際は65mJ/cm²とした。

初期化のための照射後の原板表面の照射領域の水に対する接触角は、いずれの照射領域も7~9度の間にあった。

また、全面疎水化後の疎水性領域の水に対する接触角は、76~79度であり、また、活性光の像様照射をおこなったときの照射領域の接触角は、44~50度であり、この印刷版を用いた印刷結果は、画像領域と非画像領域の識別性が不足しており、イオン刷枚数が350枚で印刷面は字汚れが認められて不満足な印刷品質であった。

【0121】

[比較例4]

実施例1において、初期化を終えた印刷用原版に全面疎水化処理を施す際に、版胴の回転速度を0.2rpmに下げて行なうことにより、疎水化剤のスプレー塗布厚みを2.5倍とした以外は、実施例1と同じ方法と同じ作製方法の印刷用原板を用いて実施例1の試験を繰り返した。

初期化のための照射を終えた後であって、疎水化処理を行う前の原板表面の照射領域の水に対する接触角は、いずれの照射領域も8~11度の間にあった。

上記の2.5倍厚みの全面疎水化後の疎水性領域の水に対する接触角は、130~134度であり、また、活性光の像様照射をおこなったときの照射領域の接

触角は、75~78度であった。

この印刷版を用いた印刷結果は、画像領域と非画像領域の識別性も不十分であり、印刷面は400枚印刷のときに字汚れが認められて印刷品質は劣っていた。

すなわち、疎水化膜が厚いと、遠紫外域の照射光でも親水性への極性変化の感度が低く、浸水領域・疎水領域の像様分布の形成が十分ではなかったことがわかる。

【比較例5】

実施例1において、初期化を終えた印刷用原版に全面疎水化処理を施す際に、版胴の回転速度を1.5 rpmに上げて行なうことにより、疎水化剤のスプレー塗布厚みを1/3倍とした以外は、実施例1と同じ方法と同じ作製方法の印刷用原版を用いて実施例1の試験を繰り返した。

疎水化処理前すなわち初期化のための照射後の原板表面の照射領域の水に対する接触角は、いずれの照射領域も8~11度の間にあった。

上記の1/3倍厚みの全面疎水化後の疎水性領域の水に対する接触角は、45~49度であり、また、活性光の像様照射をおこなったときの照射領域の接触角は、8~11度であった。

この印刷版を用いた印刷結果は、印刷版への着肉性が不足して印刷画面のインクの乗りが不充分であり、画像領域と非画像領域の識別性も不十分で印刷品質は劣っていた。

すなわち、疎水化膜が薄いと、遠紫外域の照射光に対して疎水化膜の存在する被画像領域でも感光して親水性への極性変化が起こり、浸水領域・疎水領域の像様分布の形成が十分ではなかったことがわかる。

【0122】

【実施例3】

図6に示した気相の疎水化剤の凝縮方式の疎水化処理装置を全面疎水化処理部(図2の4a)に使用して次の試験を行った。空気取り入れ口に内径約30mmの硝子管(分液ろ斗を転用)を横向きに配置し、全面疎水化処理部内の空気がこの硝子管内を通過して全面疎水化処理部の内部に取り込まれる構造とした。シリコーンオイル〔商品名シリコーンKF99(信越化学工業(株)製)を含浸させた

珪藻土を容積率が50%となるように硝子管の下半分に流しこんだ。空気取り入れ口の温度は、この管を通過中に室温から150℃に上昇する。シリコーンKF99は、この温度では少なくとも1mmHg以上の蒸気圧を持つので、全面疎水化処理部の内部に取り入れられた空気は、シリコーンKF99の蒸気を含んでいる。空間部の内容積が2リットルの管熱記録部における空気交換速度は、毎分10v01%であった。全面疎水化処理部にこのオルガノポリシロキサン化合物の蒸気を導入して雰囲気のもとで疎水化の加熱を行う以外は、実施例1と同じ原板と同じ装置を使用して、同じ条件で製版し、印刷を行い、使用済みの印刷版を同じ方法で再生して再度印刷を行った。疎水化層の付与領域の水に対する接触角の値は、80~82度であった。

この印刷版を使用して、1000枚の平版印刷を行った。実施例1と同様にスタートから終了まで鮮明な印刷物が得られた。また、光照射による極性変化による接触角の変化、及び印刷品質並びに反復使用性能は、実施例1と実質的に同等であった。

【0123】

【発明の効果】

本発明の光触媒性酸化チタンを含有する層を原板上に設けた印刷用原板に疎水化膜を設けて表面を疎水性として、その表面に遠紫外の活性光を像様に照射して、親水性と疎水性の像様分布を形成させて作製した印刷版は、遠紫外光に対する感度が高いので、実際的な像様露光時間内で極性が変化して、画像領域と非画像領域の識別性が向上し、かつ現像処理を必要とせず、直接印刷版を作成することができ、しかも印刷終了後、印刷版のインキを除去して履歴を光(又は熱)によって除去して印刷原板を再生し、反復使用することができる。また、原板を印刷機の版胴に装着し、印刷機上で製版し、印刷したのち使用済みの印刷版を再生することも可能な遠紫外光の像様照射装置を組み込んだ印刷装置も提供される。この方法及び装置は、従来の可視域あるいは近紫外域の活性光の像様照射を行う製版・印刷方法に比べて、画像領域と非画像領域との識別性が高く、印刷品質を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

酸化チタンの薄層の極性変換に関する分光感度特性を示す模式図である。

【図2】

本発明の第1の実施形態による平版印刷装置の構成を示す図である。

【図3】

本発明の第1の実施形態による平版印刷装置の作用を示す説明図である。

【図4】

本発明の平版印刷装置の活性光照射部の一態様を示す構成概略図である。

【図5】

本発明の平版印刷装置の活性光照射部の別の態様を示す構成概略図である。

【図6】

疎水化処理部の一態様の構成を示す図である。

【符号の説明】

1、 1 a、 1 b、 1 c、 1 d	版胴
2、 2 a、 2 b、 2 c、 2 d	インク洗浄（クリーニング）部
3、 3 a、 3 b、 3 c、 3 d	初期化部
4、 4 a、 4 b、 4 c、 4 d	全面疎水化処理部
5、 5 a、 5 b、 5 c、 5 d	スクリーボー
6、 6 a、 6 b、 6 c、 6 d	像様露光部
7、 7 a、 7 b、 7 c、 7 d	インキ供給部
8、 8 a、 8 b、 8 c、 8 d	湿し水供給部
9、 9 a、 9 b、 9 c、 9 d	ブランケット胴
10、 10 a、 10 b、 10 c、 10 d	圧胴
11	固体レーザー
12、 14 a、 14 d、 17、 17 a、 17 b、 17 c、 17 d	ミラー
13、 14 b、 14 c,	ハーフミラー
15、 15 a、 15 b、 15 c、 15 d	空間変調素子（結像光学系を含む）
16、 16 a、 16 b、 16 c、 16 d	焦点制御レンズ
21	低圧水銀灯

22 長波カットフィルター

23 均一光調整光学系

24 空間変調素子

W 乾燥風

P 用紙

24 空気取り入れ口

25 コック

26 蒸発室

27 有機化合物

29 有機化合物供給手段

30 電熱ヒーター

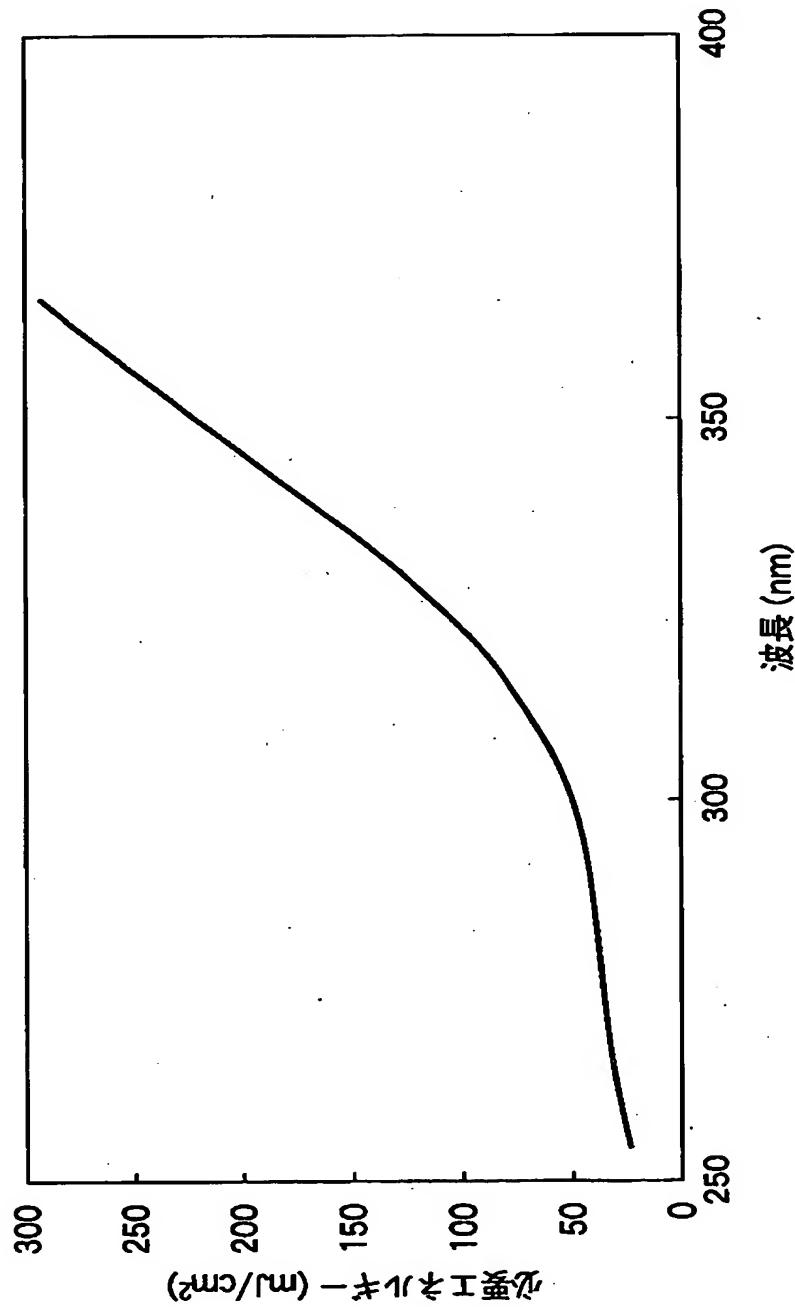
31 電熱ヒーター

32 温度センサー

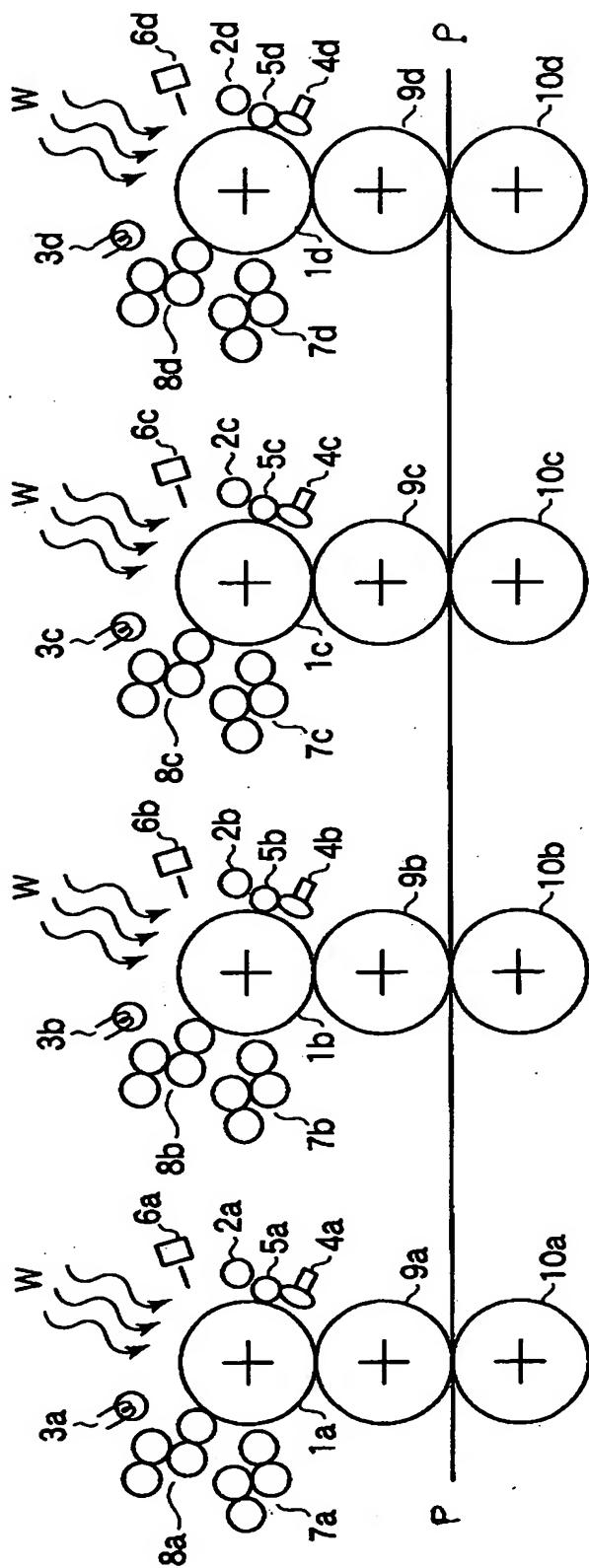
33 温度センサー

【書類名】 図面

【図1】

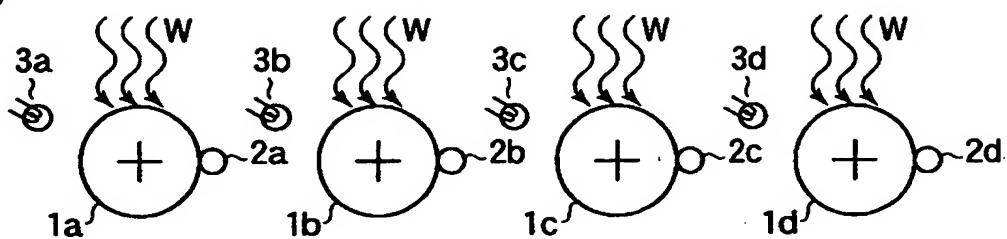


【図2】

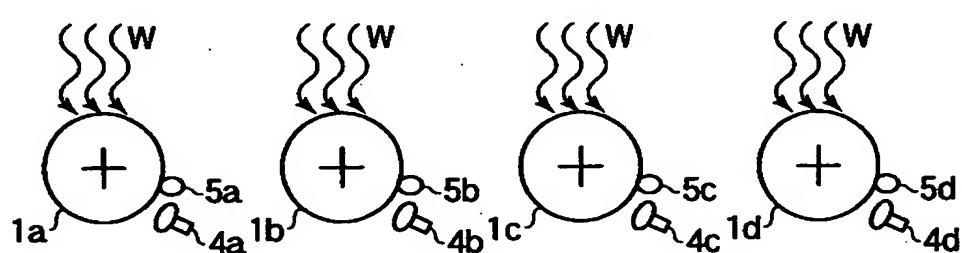


【図3】

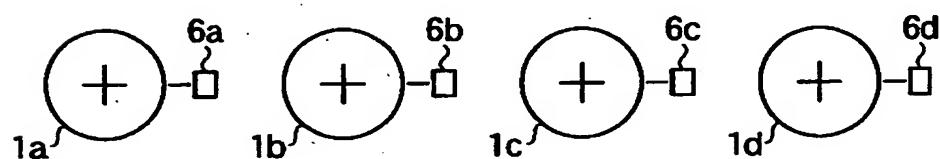
(a)



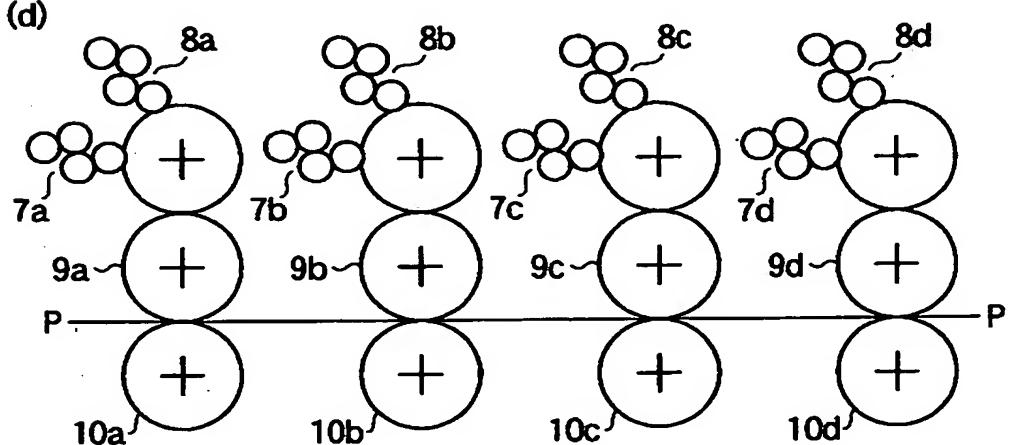
(b)



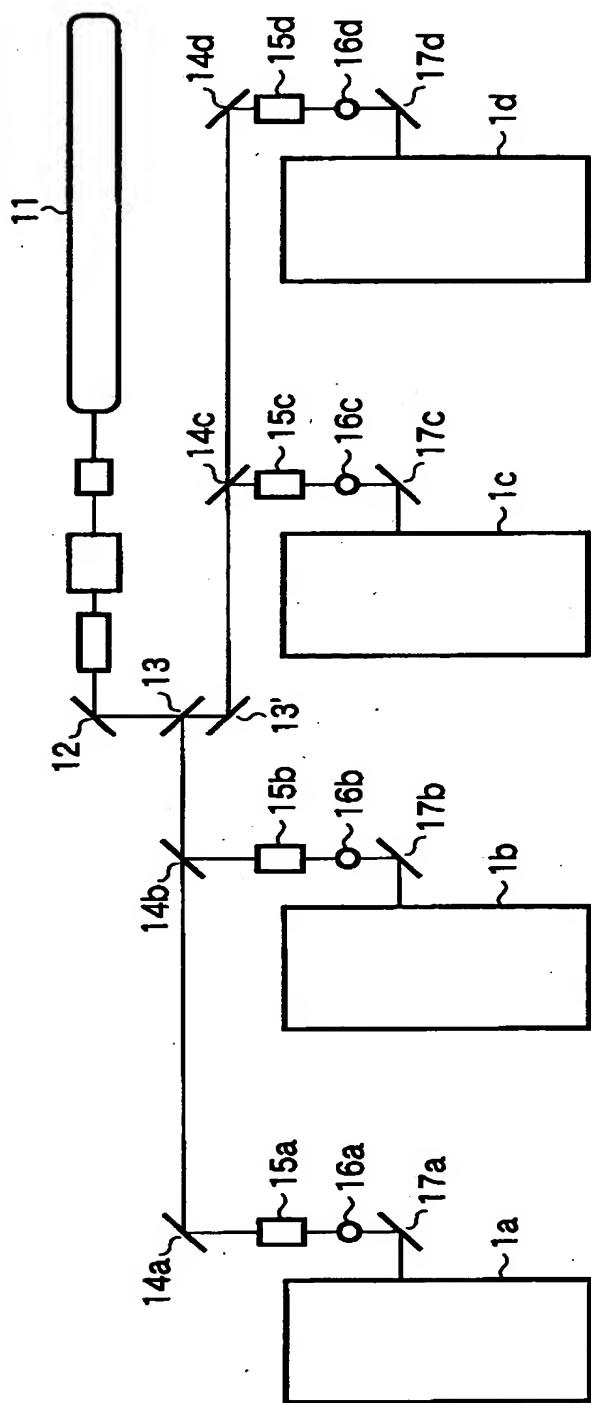
(c)



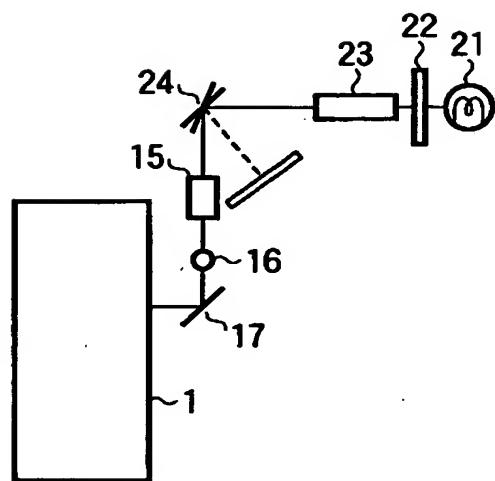
(d)



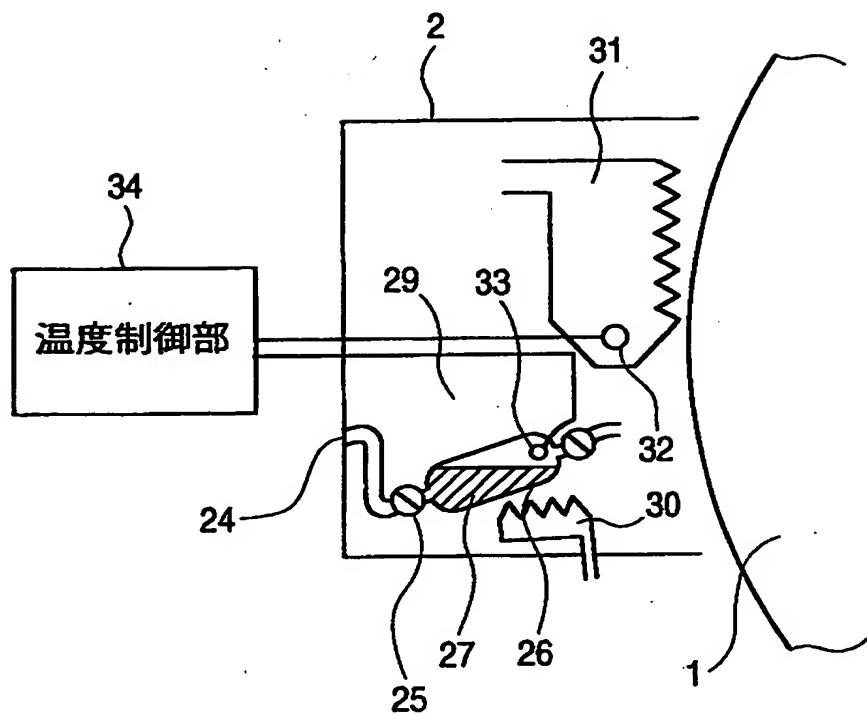
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像を必要とせず、像様露光を原板に加えるとによって印刷版面が形成され、しかも印刷時の印刷汚れが少なく、かつ耐刷性に優れた印刷版を作製して印刷を行う印刷方法、上記の印刷版の作製を印刷機上で行うことができる印刷装置を提示すること。また、上記に加えて、印刷原板を反復再使用することも可能な印刷方法及び印刷装置を提供すること。

【解決手段】 酸化チタンを含有する層を表面に有する印刷用原板に疎水性物質の層を設けたのち、波長250～320nmの遠紫外の活性光を照射して像様親水性領域を形成させて印刷版とする平版印刷方法及びその印刷装置。活性光の光源は、発振波長が256nmの固体レーザー又は蒸気圧が0.1kPa以下の低圧水銀灯が適している。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社